

## **МОДИФИКАЦИЯ КОМПОЗИТНЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОРАБЕЛЬНЫХ КАБЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ**

**К.В. Раев<sup>@</sup>, Н.В. Черноусова**

Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина, Москва 117997, Россия  
<sup>@</sup>Автор для переписки, e-mail: raevkv@outlook.com

*Настоящая статья посвящена разработке модифицированной полимерной смеси для изготовления наружной оболочки корабельного кабеля, работающего в агрессивных условиях, в том числе, в условиях повышенной пожароопасности. В ней обобщены и проанализированы составы основных полимерных композитных смесей, что позволило сформировать комплекс наиболее важных технико-эксплуатационных характеристик кабельной оболочки, таких, как износостойкость, маслостойкость и пожаробезопасность. Предложена ранее не описанная полимерная композиция на основе хлорированного полиэтилена TYRIN CM 3630E с повышенным кислородным индексом и улучшенными физико-механическими свойствами. Модификация смеси осуществлена путем увеличения массовой доли антипирена и введения в смесь стабилизирующих добавок. Применение разработанного компаунда, обладающего сбалансированным сочетанием необходимых свойств, позволит увеличить срок службы кабеля, а также снизить его общий вес за счет эксплуатации проводников меньшего сечения при более высокой рабочей температуре.*

**Ключевые слова:** корабельные кабели, изоляция, полимеры, композитные смеси, рецептура, поливинилхлорид, неопрен, хлоропреновый каучук, износостойкость.

## **MODIFICATION OF COMPOSITE MIXTURES FOR MANUFACTURING SHIP CABLEWARE MATERIALS**

**K.V. Raev<sup>@</sup>, N.V. Chernousova**

A.N. Kosygin Russian State University, Moscow 117997, Russia  
<sup>@</sup>Corresponding author e-mail: raevkv@outlook.com

*The purpose of this work was to develop a modified polymeric composite mixture for the manufacture of the outer shell of a ship's cable operating under conditions of aggressive environment and increased fire hazard. The performed research resulted in the analysis of the basic polymeric composite mixtures. A complex of the most important technical and operational characteristics of the cable shell was formed. These characteristics are wear resistance, oil resistance and fire safety. On the basis of these assumptions a new polymer composition based on chloropolyethylene TYRIN CM 3630E with an increased oxygen index and improved physical and mechanical properties was developed. Modification of the mixture was carried out by increasing the mass fraction of flame-retardant additives and adding stabilizers to the mixture. Thanks to a balanced combination of technical and operational properties the use of the developed compound will increase the cable service life and operating time and will reduce the overall weight of the cable by using conductors of a smaller cross-section at a higher operating temperature.*

**Keywords:** composition, composite mixtures, polymers, insulation, ship cables, polyvinyl chloride, neoprene, chloroprene rubber, wear resistance.

Кабельно-проводниковые изделия используются практически во всех сферах человеческой жизни: они необходимы предприятиям энергетической, транспортной, судостроительной, машиностроительной, строительной отраслей, жилищно-коммунального хозяйства и др. Качественная кабельно-проводниковая продукция (КПП) особенно важна сегодня для сложных специализированных судов и плавучих платформ, предназначенных для исследования и освоения различных месторождений, и потребность в ней существенно возрастает. Наиболее важным фактором, влияющим на развитие производства КПП для нужд судостроения, в настоящее время является конкуренция на внутреннем рынке между отечественными компаниями в связи со снижением доли импортной продукции. Спецификой сегмента корабельных кабелей является повышенные требования к пожаробезопасности и износостойкости наружной оболочки.

Судовые кабели и провода, проводящие электроэнергию на судне от источников к потребителям, изготавливают из мягкой медной проволоки. Изоляция жилы может быть различной: из резины, поливинилхлорида, лакоткани и минеральных изоляционных материалов с оболочкой из свинца, труднотгораемой резины и т.п. [1, 2]. В качестве электрической изоляции и защитной оболочки проводов и кабелей разных марок применяют в основном три класса полимеров:

- традиционные резины;
- полиолефины;
- поливинилхлоридные пластики.

Главными электроизоляционными материалами для производства кабельной продукции в мире в настоящее время остаются полиолефины: почти 10% выпускаемого в мире полиэтилена (5 млн. тонн

ежегодно) расходуется на производство широкого ассортимента кабельных компаундов. Напротив, в кабельной отрасли России и стран СНГ наиболее распространенными остаются ПВХ-пластики: более 60% от общего объема потребляемых полимерных материалов [3]. Структура потребления кабельных полимерных материалов в РФ представлена на рис. 1. Заметим, что в мире для производства кабельных изделий используется в среднем не более 10% пластиков.

В свою очередь, структура потребления кабельных ПВХ-пластиков в России приведена на рис. 2. Очевидно, что потребление пластиков пониженной горючести составляет порядка 15%.

Следует отметить, что наиболее динамично в России развивается производство пластиков пониженной горючести: на протяжении последних трех лет потребление этих материалов увеличивалось ежегодно в среднем в 1.4 раза. Благодаря более высокой способности противостоять горению, низкой дымообразующей способности, низкой эмиссии хлористого водорода, более широкой номенклатуре, эти пластики уже активно используются при производстве кабелей типа «нг-LS» и «нг-FRLS», и их область применения непрерывно расширяется. Дальнейшее развитие работ в области кабельных ПВХ-пластиков будет осуществляться в следующих направлениях:

1. Разработка и освоение производства ПВХ-пластиков пониженной пожарной опасности типа ППО с повышенным кислородным индексом (КИ). В настоящее время существует довольно широкая номенклатура кабелей с полиэтиленовой изоляцией различного назначения, к которым начали предъявляться требования по обеспечению нераспространения горения по МЭК 60332-3, категории А. Для оболочек таких

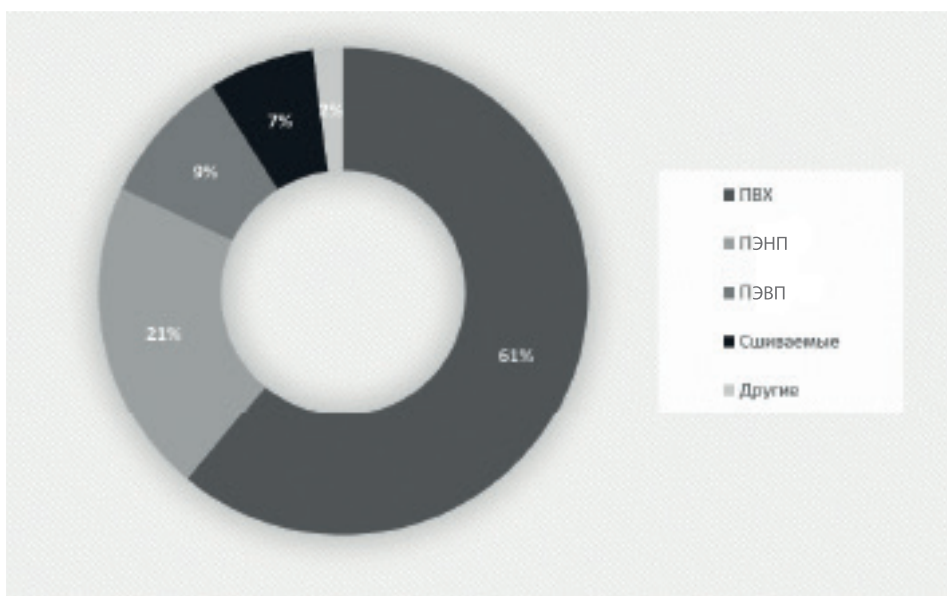


Рис. 1. Структура потребления в России кабельных полимерных композиций на основе полиэтилена и поливинилхлорида.

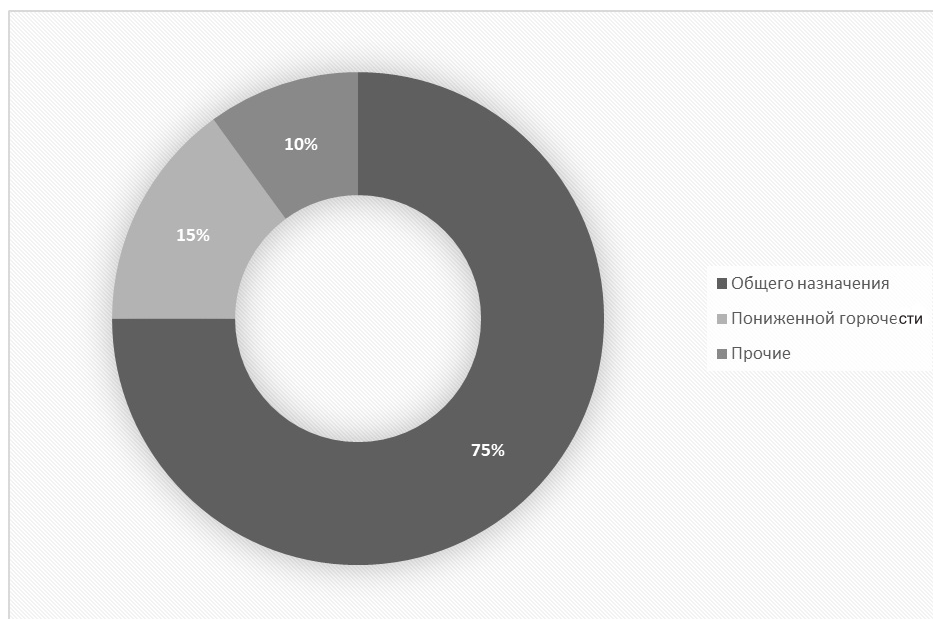


Рис. 2. Структура потребления кабельных ПВХ-пластиков в России.

кабелей требуется ПВХ-пластикат с более высоким уровнем КИ (более 40%) при сохранении остальных характеристик на уровне пластикатов типа ППО.

2. Разработка и освоение производства ПВХ-пластиков пониженной пожарной опасности типа ПП с улучшенной тропикостойкостью и пониженной дымообразующей способностью.

3. Создание серии ПВХ-пластиков пониженной пожарной опасности с улучшенной экономичностью для кабельных изделий, применяемых в гражданском строительстве.

4. Полный переход на применение ПВХ-пластиков пониженной пожарной опасности типа ПП взамен пластикатов типа НГП в кабельных изделиях, обеспечивающих требование по нераспространению горения.

5. Разработка и освоение производства кабельных ПВХ-пластиков как общепромышленного, так и специального назначения, не содержащих соединений свинца. Это связано, в первую очередь, с введением в Европе директив стандартов RoHS (*Restriction of Hazardous Substances*), регламентирующих ограничение применения определенных опасных веществ в электро- и электронном оборудовании, в частности, свинца, кадмия, ртути и т.д.<sup>1</sup>

6. Разработка и освоение производства ПВХ-пластиков, отвечающих требованиям международных стандартов. Пластикаты, выпускаемые в России по ГОСТ 5960–72, отличаются от зарубежных пластикатов аналогичного назначения по уровню требований и методам испытаний. Эта проблема становится все более актуальной в связи с вступлением России в ВТО [4–6].

<sup>1</sup>ПВХ-пластикаты, выпускаемые в России, обычно содержат в своем составе стабилизаторы на основе соединений свинца.

Пожарная опасность материалов и изделий из них определяется в технике следующими характеристиками:

1) горючестью, то есть способностью материала загораться, поддерживать и распространять процесс горения;

2) дымовыделением при горении и воздействии пламени;

3) токсичностью продуктов горения и пиролиза – разложения вещества под действием высоких температур;

4) огнестойкостью конструкции, то есть способностью сохранять физико-механические (прочность, жесткость) и функциональные свойства изделия при воздействии пламени.

В свою очередь, горючесть как комплексная характеристика материала (или конструкции) включает следующие величины:

1) температуру воспламенения или самовоспламенения;

2) скорости выгорания и распространения пламени по поверхности;

3) предельные параметры, характеризующие условия, при которых возможен самоподдерживающийся процесс горения.

С целью снижения горения полимерных материалов применяются:

- вещества общего назначения;
- вещества, применяемые для отдельных видов материалов (резин, тканей, пенопластов, пластмасс и других материалов);
- вещества, используемые для отдельных полимеров или классов полимеров.

В свою очередь, антипирены подразделяются на P-, N-, Hal-, S-, B-, Sb-, Si-содержащие антипирены;

комбинированные соединения (два или более действующих элементов или группировок); вещества, содержащие алильные группы, гетероциклы, пероксидные группы и др., способствующие процессам сшивания, коксования; вещества, содержащие связанную воду, карбонаты и пр., разрушение которых сопровождается фазовыми переходами (например, гидроксиды алюминия, бораты, карбонаты щелочноземельных металлов); комплексные соединения. Наиболее эффективными антипиренами-пластификаторами являются галогеналкилфосфаты.

Многочисленные исследования показали, что практически все полимерные материалы, созданные на основе низкомолекулярных соединений, в процессе использования могут выделять токсичные летучие компоненты, которые при длительном воздействии могут неблагоприятно влиять на здоровье человека [3]. В литературных источниках и патентах имеются сведения об использовании в качестве ингредиента, добавляемого в кремнийорганические резины для повышения огнестойкости, высокодисперсного гидроксида алюминия  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$  [7]. Его введение в состав резиновых смесей обеспечивает снижение расхода энергии, расходуемой на горение резин, вследствие эндотермических процессов дегидратации и испарения. На начальной стадии процесса воспламенения такой антипирен способствует образованию на поверхности материала стеклообразного слоя с низкой теплопроводностью [8]. Защитный стеклообразный слой, препятствующий распространению горения резины, образуется лишь при условии, что содержание  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$  в резиновой смеси составляет 50%, т.е. примерно 150 масс. ч. на 100 масс. ч. полимерной основы. Однако уровень физико-механических и технологических свойств значительно снижается, и возникают трудности с переработкой и хранением резиновой смеси [9, 10].

Таким образом, возникает необходимость поисков новых рецептов резиновых смесей, сочетающих в себе повышенную огнестойкость и необходимые физико-механические свойства.

Исходя из вышеизложенного и принимая во внимание общий курс Российской Федерации на импортозамещение, нами были разработаны варианты состава композитной резиновой смеси для наружной изоляции корабельных кабелей повышенной пожаробезопасности, отвечающие таким требованиям:

- работоспособность кабельно-проводниковой продукции на протяжении долгого срока службы (более 30 лет), в условиях большого перепада рабочих температур, от +45 °С до -40 °С и при воздействии открытого огня [6, 11];
- целостность оболочки кабельно-проводниковой продукции под воздействием агрессивных сред (машинное масло, морская вода);

- высокая степень пожаробезопасности и нераспространения горения.

В качестве базового аналога выбрана наиболее распространенная и часто используемая резиновая смесь на основе хлорполиэтилена (ХПЭ) марки ШНГ-50ХПЭ, которая характеризуется высокой степенью огнестойкости и пожаробезопасности при достаточных, согласно ТУ 16.К01-56-2007, упруго-прочностных свойствах, износостойкости и сопротивлению старению [6, 12]. Использование ХПЭ в качестве основы композитной резиновой смеси обусловлено его стойкостью к термодеструкции. Заметим здесь, что кинетика термодеструкции ХПЭ отличается переменной скоростью: после 10-20 мин нагрева скорость разложения ХПЭ резко снижается, и термодеструкция при заданной температуре прекращается. Обеспечение таких качеств, как пожаробезопасность и огнестойкость смесей на основе ХПЭ, достигается за счет добавления антипиренов на основе оксида алюминия и хлорпарафинов, использование которых в качестве пластификаторов позволяет увеличить морозостойкость состава вплоть до -60 °С [3].

В результате выполнения исследований было разработано и испытано свыше 20 вариантов композитных резиновых смесей. Наиболее сбалансированным набором характеристик, удовлетворяющих требованиям ТУ 16.К01-56-2007, обладает смесь под условным обозначением № 64-11259. Испытания смесей проводили согласно указанным ТУ. Образцы испытывали на сопротивление раздиру, сопротивление истиранию при скольжении, определяли вязкость и плотность резины, ее морозостойкость, кислородный индекс, удельное объемное электрическое сопротивление. Изучали также упруго-прочностные свойства резины до и после старения и выдержки в масле. Старение образцов для определения упруго-прочностных свойств осуществляли методом ускоренного старения [13].

### Результаты и их обсуждение

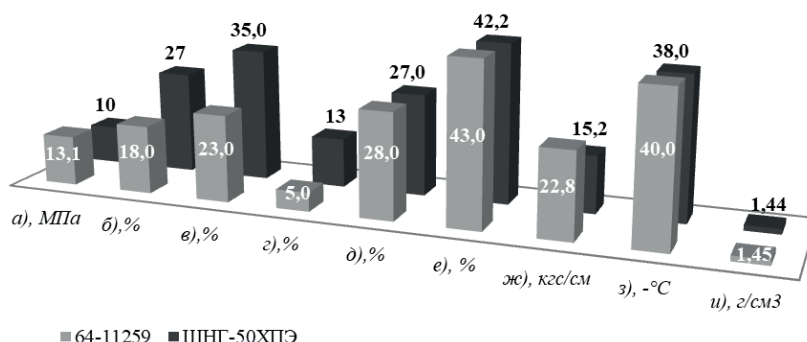
Нами разработана смесь на базе хлорполиэтилена TYRIN CM 3630E. В качестве катализатора вулканизации использовали пероксид Luperox 40 (вместо Percadox 14-40 для ШНГ-50ХПЭ). По сравнению с модельной смесью предложенная нами композиция отличается пониженным содержанием дибутилфталата (ГОСТ 8728-88) и технического техуглерода П-234 с одновременным увеличением доли гидроксида алюминия как антипирена. Кроме того, несколько увеличена массовая доля жженой магнезии и трехоксида сурьмы соответственно. Полученные результаты обобщены на рис. 3 и 4.

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что благодаря выбранному составу и соотношениям компонентов резиновой смеси удалось



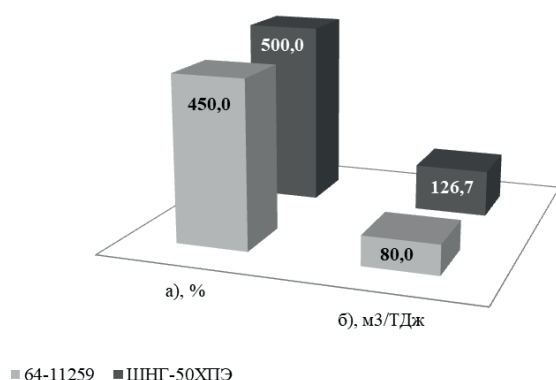
увеличить значение кислородного индекса до 43%, что на 1.8% больше, чем у базовой смеси. При этом прочность при растяжении увеличилась на 31%, снизилось (на 33 и 61%, соответственно) влияние старения и воздействия агрессивных сред (масло промышленное И-40), на 5.2% улучшилась морозо-

стойкость, на 50% возросло сопротивление раздиру. Истираемость снизилась до 80 м<sup>3</sup>/ТДж, что на 36.8% меньше, чем у ШНГ-50ХПЭ. Остальные характеристики удовлетворяют заявленным в ТУ 16.К01-56-2007 показателям.



**Рис. 3.** Эксплуатационные характеристики композитных смесей:

- а) прочность при растяжении; б) ухудшение прочности после старения при 100 °С в течение 168 ч;  
 в) уменьшение относительного удлинения после старения при 100 °С в течение 168 ч;  
 г) ухудшение прочности после выдержки в масле И-40 при 100 °С в течение 24 ч;  
 д) уменьшение относительного удлинения после выдержки в масле И-40 при 100 °С в течение 24 ч;  
 е) кислородный индекс; ж) сопротивление раздиру;  
 з) морозостойкость резины; и) плотность.



**Рис. 4.** Эксплуатационные характеристики композитных смесей:

- а) относительное удлинение при разрыве;  
 б) истираемость резины.

Таким образом, предложенная композитная смесь обладает повышенной пожаробезопасностью и огнестойкостью, обеспечивая на должном уровне

#### Список литературы:

- Аблеев Р.И., Гимаев Р.Н. Инновации в области полимерных материалов для кабельной индустрии // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13. № 1. С. 214–217.
- Дагаева И.А., Звягинцева Т.В. Анализ рынка кабельно-проводниковой продукции // Вестник Псковского государственного университета. Серия:

остальные эксплуатационные характеристики. Применение композитной смеси № 64-11259 для изготовления наружной оболочки корабельных кабелей позволит:

- увеличить срок службы и наработки кабельно-проводниковой продукции;
- повысить степень защищенности КПП от механических повреждений и воздействия агрессивных сред в виде дизельного топлива, машинного масла и морской воды;
- увеличить термостойкость композитной резиновой смеси;
- уменьшить общий вес кабеля за счет эксплуатации проводников меньшего сечения при более высокой рабочей температуре;
- расширить температурный диапазон использования КПП, что особенно актуально в свете перспектив освоения месторождений, расположенных в арктических широтах.

#### References:

- Ableev R.I., Gimaev R.N. Innovations in the field of polymer materials for the cable industry // Vestnik Bashkirskogo gosudarstvennogo universiteta. (Bulletin of Bashkir University). 2008. V. 13. № 1. P. 214–217. (in Russ.).
- Dagaeva I.A., Zviagintseva T.V. Analysis of the market of cable and wire products // Vestnik

Экономика. Право. Управление. 2012. № 1. С. 21–27.

3. Черников А.И., Воробьев Е.А. Особенности горения полимерных материалов // Проблемы обеспечения безопасности при ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций. 2014. № 1. С. 325–327.

4. Миткевич А.С., Паверман Н.Г., Елагина А.Н. Кабельные композиции на основе полиэтилена и поливинилхлорида. Тенденции развития в России // Кабели и провода. 2007. № 1. С. 3–7.

5. Беспрозванных А.В., Мирчук И.А. Оценка возможности нормальной эксплуатации кабелей на основе витых пар в поливинилхлоридной защитной оболочке в условиях повышенной влажности и температуры // Электротехника и электромеханика. 2017. № 5. С. 51–54.

6. Ломакин С.М., Заиков Г.Е., Микитаев А.К. Замедлители горения для полимеров // Энциклопедия инженера – химика. 2012. № 9. С. 22–34.

7. Петрова Н.П., Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И. Повышение огнестойкости резины на основе БНК с использованием комбинаций трихлорэтилфосфата с различными антипиренами // Вестник Казанского технологического университета. 2012. № 19. Т. 15. № 19. С. 94–97.

8. Жданов Ю.С., Попов О.А. Применение этиленпропиленовой резины в кабельной технике // Вестник НИПУ. 2014. № 10. С. 70–78.

9. Палютин Ф.М., Михайлова Г.А., Бабурина В.А. Повышение огнестойкости силиконовых резин // Вестник Казанского технологического университета. 2006. № 2. С. 226–228.

10. Золотарев В.М., Антонен Т.Ю. Динамика нагрева высоковольтных силовых кабелей с пластмассовой изоляцией // Электротехника и электромеханика. 2013. № 4. С. 52–53.

11. Леонов А.П., Матери Т.М. Исследование влияния внешних факторов на полимерные материалы оболочек гибких кабелей, применяемых в системах питания транспортного и горного электротехнического оборудования // Интернет-журнал «Наукovedenie». 2017. № 2. Т. 9. С. 106. <http://naukovedenie.ru/PDF/19TVN217.pdf>

12. Мещанов Г.И. Развитие производства новых типов пожаробезопасных кабелей в России // Кабели и провода. 2007. № 4. С. 5–9.

13. Schuchardt M. Entwicklung eines Diagnosekonzeptes für Mittelspannungskabelanlagen mit Massekabeln: Dissertation. Berlin, 2013. 192 p.

Pskovskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Economica. Pravo. Upravlenie. (Bulletin of Pskov State University. Series: Economy. Law. Management). 2012. № 1. P. 21–27. (in Russ.).

3. Chernikov A.I., Vorobiev E.A. Features of burning polymeric materials // Problemy obespecheniya bezopasnosti pri likvidatsii posledstviy chrezvychaynykh situatsiy (The problems of ensuring safety in the post-accident clean-up). 2014. № 1. P. 325–327. (in Russ.).

4. Mitkevich A.S., Paverman N.G., Elagina A.N. Cable compositions based on polyethylene and polyvinyl chloride. Development trends in Russia // Kabeli i provoda (Cables and Wires). 2007. № 1. P. 3–7. (in Russ.).

5. Bezprozvannykh G.V., Mirchuk I.A. The evaluation of possibility of normal operation of cables based on twisted pairs with PVC jacket under the conditions of high humidity and temperature // Elektrotehnika i elektromekhanika (Electrical Engineering and Electromechanics). 2017. № 5. P. 51–54. (in Russ.).

6. Lomakin S.M., Zaikov G.E., Mikitaev A.K. Flame retardants for polymers // Encyclopedia inzhenera-himika (Encyclopedia of Chemical Engineer). 2012. № 9. P. 22–34. (in Russ.).

7. Petrova N.P., Ushmarin N.F., Koltsov N.I. Increase of fire resistance of rubber based on NBR using combinations of trichloroethyl phosphate with various flame retardants // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta (Bulletin of Kazan Technological University). 2012. V. 15. P. 94–97. (in Russ.).

8. Zhdanov Yu.S., Popov O.A. Application of ethylene-propylene rubber in cable technology // Vestnik NIPU. 2014. № 10. P. 70–78. (in Russ.).

9. Paliutin F.M., Mikhailova G.A., Baburina V.A. Increase of fire resistance of siloxane rubbers // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta (Bulletin of Kazan Technological University). 2006. № 2. P. 226–228. (in Russ.).

10. Zolotaryov V.M., Antonets T.Yu. Dynamics of high-voltage plastic-insulated power cable heating // Elektrotehnika i elektromekhanika (Electrical Engineering and Electromechanics). 2013. № 4. P. 52–53. (in Russ.).

11. Leonov A.P., Materi T.M. Study of factors influencing on polymeric materials of flexible cables sheath for transport and mining electrical equipment power supply applications // Internet-journal «Naukovedenie». 2017. V. 9. P. 106. <http://naukovedenie.ru/PDF/19TVN217.pdf> (in Russ.).

12. Meshchanov G. I. Development of new types of fireproof cables production in Russia // Kabeli i provoda (Cables and Wires). 2007. № 4. P. 5–9. (in Russ.).

13. Schuchardt M. Entwicklung eines Diagnosekonzeptes für Mittelspannungskabelanlagen mit Massekabeln: Dissertation. Berlin, 2013. 192 p.

**Об авторах:**

**Раев Константин Валерьевич**, Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) (Россия, 117997, Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр. 1).

**Черноусова Наталья Владимировна**, доцент, кандидат технических наук, доцент, Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) (Россия, 117997, Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр. 1).

**About authors:**

**Konstantin V. Raev**, the Kosygin State University of Russia (33, Bld.1, Sadovnicheskaya Str., Moscow, 117997, Russia).

**Nataliya V. Chernousova**, Docent, Ph.D. (Engineering), Associate Professor, the Kosygin State University of Russia (33, Bld.1, Sadovnicheskaya Str., Moscow, 117997, Russia).